

L1 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN
 AN 1997-508929 [47] WPINDEX
 CR 1999-114779 [10]
 DNC C1997-162301
 TI Method for producing natural silk yarn fibroin film e.g. for toiletry
 lotion - by dissolving in copper-ethylene di amine solution, to dissociate
 copper ion from solution to obtain solution from which a film is formed,
 and adding a copper ion dissociating agent.
 DC A11 D21 F01
 PA (FUKU-N) FUKUSHIMA KEN
 CYC 1
 PI JP 09241399 A 19970916 (199747)* 7 C08J005-18 <--
 JP 2824630 B2 19981111 (199850) 4 C08J005-18
 ADT JP 09241399 A JP 1996-91641 19960308; JP 2824630 B2 JP 1996-91641 19960308
 FDT JP 2824630 B2 Previous Publ. JP 09241399
 PRAI JP 1996-91641 19960308
 IC ICM C08J005-18
 ICS A61K007-00; A61K007-42; A61K007-48; C08L089-00
 AB JP 09241399 A UPAB: 19990310
 A natural silk yarn fibroin is dissolved in copper-ethylenediamine
 solution Copper ion is dissociated from the solution to obtain a solution
 of regenerated natural silk yarn fibroin and a film is formed from the
 solution. A copper ion dissociating agent is used to dissociate copper ion
 from the copper-ethylenediamine solution and the solution of natural silk
 yarn fibroin. The fibroin film is insolubilised with ethanol. A natural
 silk yarn fibroin solution obtained by dissolving water soluble natural
 silk yarn fibroin is added to a toilet lotion to improve ultraviolet ray
 absorption and sodium chlorolaurate is also added to increase the effect.
 ADVANTAGE - Use of natural silk yarn fibroin is enlarged beyond
 clothing field.
 Dwg.0/4
 FS CPI
 FA AB
 MC CPI: A03-C01; A12-V04C; D08-B; F01-D10

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241399

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C08J 5/18

C08J 5/18

A61K 7/00

A61K 7/00

K

B

7/42

7/42

7/48

7/48

審査請求 有 請求項の数 6 書面 (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-91641

(22) 出願日 平成8年(1996)3月8日

(71) 出願人 391041062

福島県

福島県福島市杉妻町2番16号

(72) 発明者 瓜田 章二

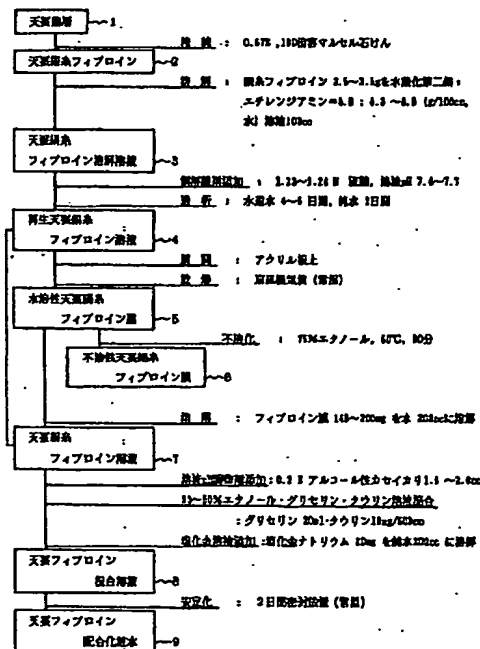
福島県伊達郡梁川町字北本町21番地 福島
県蚕業試験場内

(54) 【発明の名称】 天蚕絹糸フィブロイン膜を調製する方法及び天蚕絹糸フィブロインを配合した化粧水の調合

(57) 【要約】

【課題】 天蚕絹糸フィブロインの非衣料用分野での用途を拡大するため、天蚕絹糸フィブロインの実用的機能膜及び天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水を開発する。

【解決手段】 天蚕絹糸フィブロイン2を溶解するため銅エチレンジアミン溶液を調合し、銅イオン解離剤として硫酸等を適用して水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜5及び膜の不溶化にエタノール処理を行い不溶性天蚕絹糸フィブロイン膜6を調製することを特徴する調製方法である。また、水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜5を溶解して配合し、さらに塩化金ナトリウムを添加して紫外線吸収率を高めた天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水9を調合することを特徴とする調合方法である。



天蚕絹糸フィブロイン膜の調製方法及び天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水の調製工程

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天蚕絹糸フィブロインを銅エチレンジアミン溶液により溶解し、この天蚕絹糸フィブロイン溶解溶液から銅イオンを解離させて、再生天蚕絹糸フィブロイン溶液を得て調製することを特徴とする天蚕絹糸フィブロイン膜の調製方法。

【請求項2】 天蚕絹糸フィブロインを溶解するための溶剤とする銅エチレンジアミン溶液及び天蚕絹糸フィブロイン溶解溶液より銅イオンを解離するための銅イオン解離剤溶液を特徴とする天蚕絹糸フィブロイン膜の調製方法。

【請求項3】 天蚕絹糸フィブロイン膜を実用膜として利用するためのエタノールによる不溶化処理を特徴とする天蚕絹糸フィブロイン膜の調製方法。

【請求項4】 再生天蚕絹糸フィブロイン溶液を利用して、化粧水溶液に配合することを特徴とする天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水溶液の調合。

【請求項5】 水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜を溶解して得た天蚕絹糸フィブロイン溶液を利用することを特徴とする天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水溶液の調合。

【請求項6】 化粧水の色調及び紫外線吸収向上を目的とした塩化金ナトリウムの添加。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、天蚕絹糸フィブロインを利用する膜の調製方法及び天蚕絹糸フィブロイン溶液を利用した紫外線吸収に優れる化粧水の調合に関する。

【0002】

【従来の技術】天蚕絹糸フィブロインは、衣料用繊維や雑貨類の素材として利用されているが、本発明のように膜に調製した利用および化粧品に調合したものはない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】天蚕絹糸を衣料用繊維のみならず新素材としての利用および用途の拡大を図るためには、天蚕絹糸フィブロインを溶解しその利用性を高めることが必要である。従来、家蚕絹糸フィブロインは、中性塩の臭化リチュウム、塩化カルシウム等を溶剤として溶解することができるが、天蚕絹糸フィブロインはこれらにほとんど溶解しないため、繊維として以外の利用がほとんどない。

【0004】本発明は、天蚕絹糸フィブロインを溶解し、膜を調製することにより、天蚕フィブロインを新素材の膜として利用する方法及び天蚕絹糸フィブロイン溶液より化粧水を調合して利用する方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】天蚕絹糸フィブロインを溶解する溶剤として、タンパク質と結合してキレート化合物を作り可溶化する銅エチレンジアミン溶液を適用す

ることを特徴とする。

【0006】銅エチレンジアミン溶液は、水酸化第二銅とエチレンジアミンより調合するが、家蚕絹糸フィブロインを溶解する溶液調合比率では、天蚕絹糸フィブロインをあまり溶解しないので、水酸化第二銅：エチレンジアミン＝6.0：8.3～8.6（g/100cc、水）の従来にない調合比率により、家蚕絹糸フィブロインを溶解する溶液調合比率のものに比べて2.5～3.5倍量を溶解することができることを特徴とする。

【0007】溶剤として適用された銅エチレンジアミンは、銅イオン解離剤を添加し透析して取り除かれるが、絹糸フィブロインと銅イオンとの結合が強く解離しにくいので、絹糸フィブロインをゲル化することなく、銅イオン解離剤として効果のある1.23～1.24規定の硫酸、クエン酸、酒石酸及び酢酸のいずれかを用いることを特徴とする。

【0008】銅イオン解離剤の種類により膜の構造が変化し、イオン透過性は硫酸及びクエン酸の場合が優れることを特徴とする。

【0009】この天蚕絹糸フィブロイン膜は、水溶性で、また家蚕絹糸フィブロイン膜と比べて不溶化しにくいので、従来と異なる60℃、75%エタノール30分処理により膜を不溶化し、イオンの透過に適する実用膜に供することを特徴とする。

【0010】天蚕絹糸フィブロイン溶液または水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜を溶解して得た天蚕絹糸フィブロイン溶液を用いて、天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水を調合することを特徴とする。

【0011】天蚕絹糸フィブロインは、水溶液で紫外線吸収率が高く、また塩化金ナトリウムの添加により溶液の紫外線吸収率をさらに高めた天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水であることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下本発明の形態を詳細に説明する。本発明の天蚕絹糸フィブロイン膜の調製の対象となる天蚕絹糸フィブロインは、天蚕の繭層及び天蚕を繰糸する際副産物とし産出する緒糸やピスを精練したものを利用する。

【0013】先ず天蚕絹糸フィブロイン膜を調製する方法を説明する。天蚕絹糸フィブロインは、0.67%のマルセル石ケン100倍容で、98℃、40分2回繰返し処理の精練により得る。

【0014】この天蚕絹糸フィブロインは、家蚕絹糸フィブロインを溶解する中性塩の臭化リチュウムや塩化カルシウム等の溶剤にほとんど溶解しないが、銅エチレンジアミン溶液の適用により溶解することができる。天蚕絹糸フィブロイン2.5～3.5gを、本発明の水酸化第二銅：エチレンジアミン＝6.0：8.3～8.6（g/100cc、水）に調合した溶液100ccに、常温の20～25℃で5分間溶解させる。

【0015】これにより得られた天蚕絹糸フィブロイン溶解溶液に、銅イオン解離剤として本発明の天蚕絹糸フィブロインをゲル化することなく透析できる1. 23~1. 24規定の硫酸を約100cc加えて、溶解溶液のpHを7. 4~7. 7に調整する。その他の銅イオン解離剤のクエン酸、酒石酸及び酢酸を用いる場合も全く同様である。

【0016】この調整溶液をセルロースチューブに充填し、約10℃の水道水で4~5日間、純水で2日間流水透析すると、再生天蚕絹糸フィブロイン溶液を得る。再生天蚕絹糸フィブロイン溶液をアクリル板上等に展開し、常温の20~25℃で、扇風機の緩やかな気流により2日間乾燥して水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜を得る。

【0017】この膜を、本発明の60℃、75%エタノール30分の処理を行って、実用的な不溶性天蚕絹糸フィブロイン膜を得る。

【0018】次に、天蚕絹糸フィブロイン配合の化粧水の調合について説明する。一定量の天蚕絹糸フィブロインを含む溶液を得るために、水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜140~200mgを200ccの水に溶解し、濾紙で濾過して130~190mgの天蚕絹糸フィブロインを含む溶液を得る。この溶液は、製膜工程を省略した再生天蚕絹糸フィブロイン溶液より得ることもできる。

【0019】この溶液に、pH調整剤として0. 2規定のアルコール性カセイカリ溶液1. 6~2. 0ccを加え、さらに33~50%エタノール600ccにグリセリン20~30ccとタウリン10mgを加えた溶液及び塩化金ナトリウム20mgを水200ccに溶解した溶液とを混合して、天蚕絹糸フィブロイン混合溶液を得る。

【0020】この混合溶液を常温の20~25℃で2日間密封保存すると、淡紫色の天蚕絹糸フィブロイン配合の化粧水の調合が完了する。

【0021】

【実施例】実施例について、図面を参照して先ず天蚕絹糸フィブロイン膜の調製について説明すると、図1において、天蚕の繭層1を、0. 67%マルセル石ケン100倍溶液により98℃、40分二回繰り返し処理し、良く水洗して精練天蚕絹糸フィブロイン2を得る。この精練天蚕絹糸フィブロイン2. 5~3. 5gを水酸化第二銅：エチレンジアミン=6. 0：8. 3~8. 6 (g/100cc, 水) 溶液100ccに、常温の20~25℃で5分溶解する。天蚕絹糸フィブロイン溶解溶液3に銅イオン解離剤として1. 23~1. 24規定の硫酸を約100cc加えて、溶解溶液のpHを7. 4~7. 7に調整する。その他の銅イオン解離剤のクエン酸、酒石酸及び酢酸を用いる場合も同様である。この調整溶液をセルロースチューブに充填し、約10℃の水道水で4~5日間、純水で2日間流水透析すると、再生天蚕絹糸フ

ィブロイン溶液4を得る。再生天蚕絹糸フィブロイン溶液をアクリル板上等に展開し、常温の20~25℃で、扇風機の気流により2日間乾燥して水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜5を得る。この膜5を、60℃、75%エタノール30分処理を行って、不溶性天蚕絹糸フィブロイン膜6を得る。

【0022】次に天蚕絹糸フィブロイン配合の化粧水の調合について説明すると、図1において、水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜5 140~200mgを200ccの水に溶解し、濾紙で濾過し天蚕絹糸フィブロイン溶液7を得る。この溶液にpH調整剤として0. 2規定のアルコール性カセイカリ溶液1. 6~2. 0ccを加え、さらに33~50%エタノール600ccにグリセリン20~30ccとタウリン10mgを加えた溶液及び塩化金ナトリウム20mgを水200ccに溶解した溶液とを混合して、天蚕絹糸フィブロイン混合溶液8を得る。この混合溶液を常温で2日間密封して放置し、天蚕絹糸フィブロイン配合の化粧水9を調合する。

【0023】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されているような効果を奏する。

【0024】再生天蚕絹糸フィブロイン溶液が得られる。

【0025】水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜が得られ、5年以上の長期間の保存が可能である。

【0026】水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜は、再度フィブロイン溶液にすることができ、天蚕絹糸フィブロイン溶液として利用できる。

【0027】不溶性の天蚕絹糸フィブロイン膜は、実用膜として利用できる。

【0028】銅イオン解離剤の種類により、不溶性の天蚕絹糸フィブロイン膜では、その構造が変化するため、図2のイオン透過性や図3の膜内荷電の影響も異なり、目的用途に応じた膜の選択ができる。

【0029】天蚕絹糸フィブロインを配合した化粧水が得られる。

【0030】天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水は、図4のように家蚕絹糸フィブロイン配合のものと比べて短波長の紫外線吸収率が高く、また塩化金ナトリウムの添加により溶液の色調が淡紫色となり、しかも紫外線吸収率はさらに高くなるので、人の健康維持管理に役立てることができる。この化粧水の特性を表1に示す。

【0031】天蚕絹糸フィブロインの衣料用繊維以外の利用が拡大する。

【図面の簡単な説明】

【図1】天蚕絹糸フィブロイン膜の調製方法及び天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水の調合

【図2】天蚕絹糸フィブロイン膜における銅解離剤に依存するイオン透過定数

5

【図3】天蚕絹糸フィブロイン膜におけるイオン透過に及ぼす荷電の影響

【図4】天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水の紫外線吸収スペクトル

【表1】天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水特性

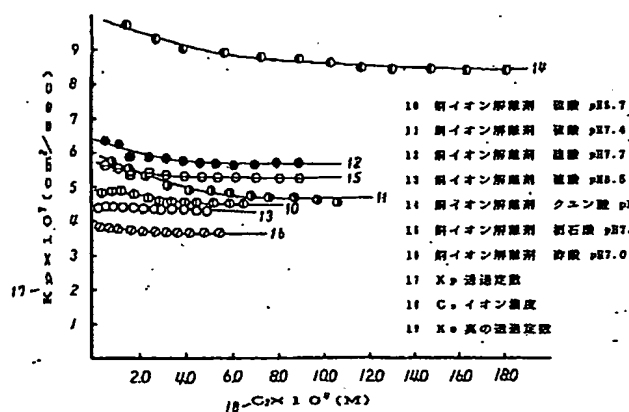
【符号の説明】

- 1 天蚕繭層
- 2 天蚕絹糸フィブロイン
- 3 天蚕絹糸フィブロイン溶液
- 4 再生天蚕絹糸フィブロイン溶液
- 5 水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜
- 6 不溶性天蚕絹糸フィブロイン膜
- 7 天蚕絹糸フィブロイン溶液
- 8 天蚕絹糸フィブロイン混合溶液
- 9 天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水

6

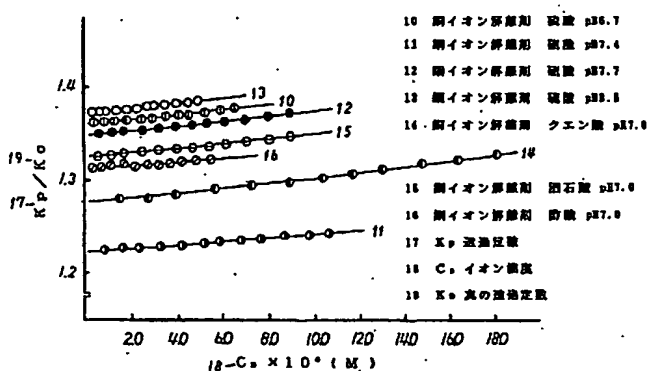
- 10 銅イオン解離剤 硫酸 pH 6.7
- 11 銅イオン解離剤 硫酸 pH 7.4
- 12 銅イオン解離剤 硫酸 pH 7.7
- 13 銅イオン解離剤 硫酸 pH 8.5
- 14 銅イオン解離剤 クエン酸 pH 7.0
- 15 銅イオン解離剤 酒石酸 pH 7.0
- 16 銅イオン解離剤 酢酸 pH 7.0
- 17 K_p透過定数
- 18 C₂イオン濃度
- 19 K_o真の透過定数
- 20 家蚕絹糸フィブロイン配合化粧水
- 21 天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水 (塩化金ナトリウム無添加)
- 22 Absorbance 吸光度
- 23 Wavelength 波長

【図2】



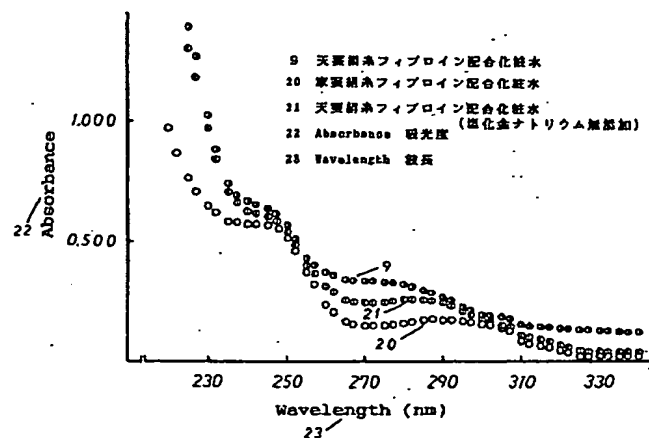
天蚕絹糸フィブロイン膜におけるイオン透過に及ぼす銅解離剤の影響を示すグラフ

【図3】



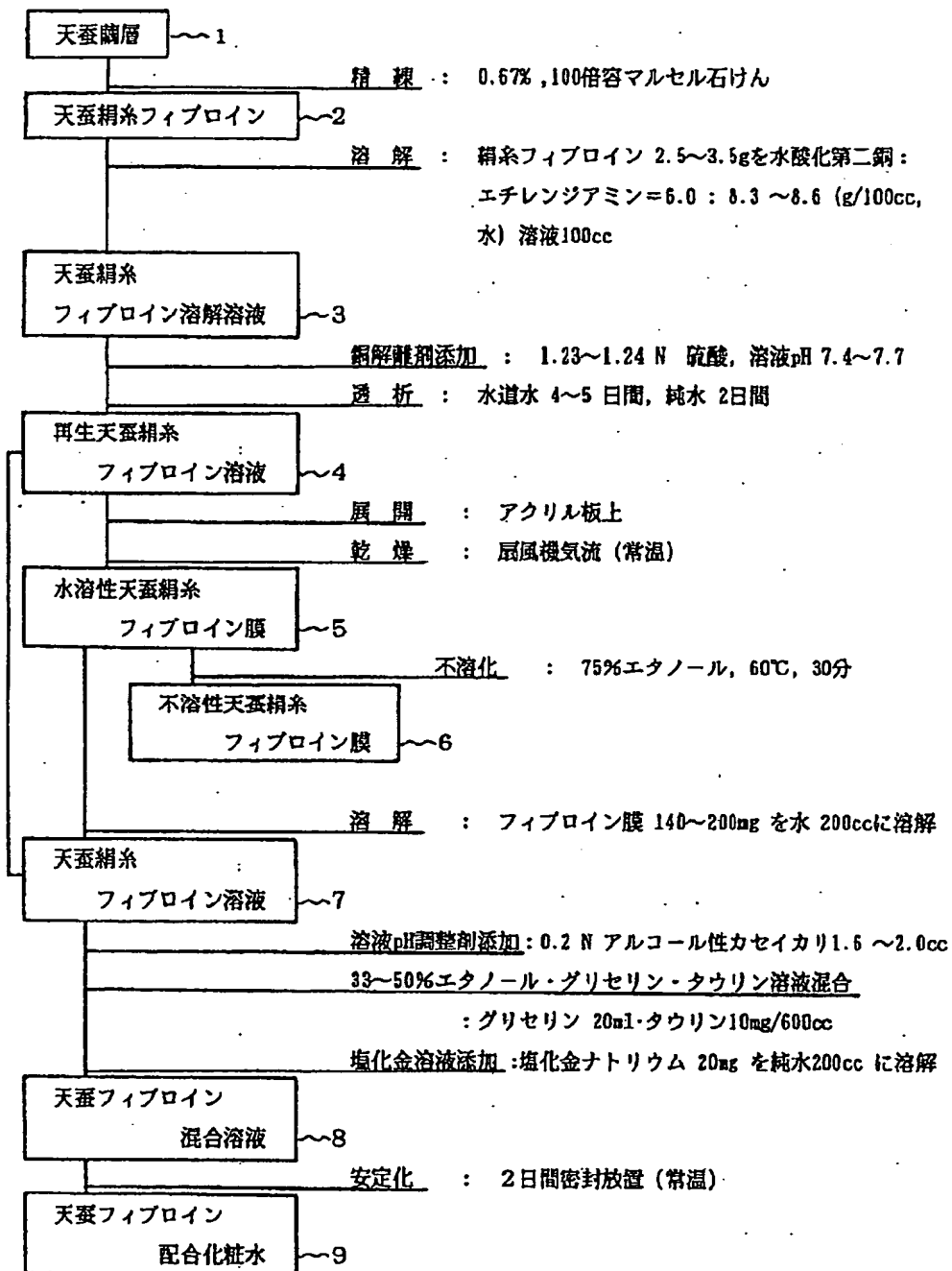
天蚕絹糸フィブロイン膜におけるイオン透過に及ぼす荷電の影響を示すグラフ

【図4】



天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水溶液の紫外線吸収スペクトル

【図 1】



天蚕絹糸フィブロイン膜の調製方法及び天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水の製造工程

【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 9 月 1 7 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水は、図 4 のように家蚕絹糸フィブロイン配合のものと比べて短波長の紫外線吸収率が高く、また塩化金ナトリウムの添加により溶液の色調が淡紫色となり、しかも紫外線吸収率がさらに高くなるので、人の健康維持管理に役立てる

ことができる。この化粧水の特性を表 1 に示す。なお、天蚕フィブロインの衣料用繊維以外の利用も拡大する。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【表 1】

【表 1】

天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水溶液の特性

| | |
|---|---------------------------------------|
| pH | 6.9 ~ 7.4 |
| 電導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 26 ~ 30 |
| フィブロイン含量 ($\text{mg}/1,000\text{cc}$) | $(140 \sim 200) \times 0.985^{\circ}$ |
| 色調 | 淡紫色 |
| 香り | わずかなアルコール臭 |
| 紫外線吸収率 | 短波長で家蚕より優れる |

* 濾過後のフィブロインの収率

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】天蚕絹糸フィブロイン膜の調製方法及び天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水の製造工程図

【図 2】天蚕絹糸フィブロイン膜におけるイオン透過に及ぼす銅解離剤の影響を示すグラフ

【図 3】天蚕絹糸フィブロイン膜におけるイオン透過に及ぼす荷電の影響を示すグラフ

【図 4】天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水の紫外線吸収スペクトル

【符号の説明】

- 1 天蚕繭層
- 2 天蚕絹糸フィブロイン
- 3 天蚕絹糸フィブロイン溶液
- 4 再生天蚕絹糸フィブロイン溶液
- 5 水溶性天蚕絹糸フィブロイン膜

- 6 不溶性天蚕絹糸フィブロイン膜
- 7 天蚕絹糸フィブロイン溶液
- 8 天蚕絹糸フィブロイン混合溶液
- 9 天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水
- 10 銅イオン解離剤 硫酸 pH 6. 7
- 11 銅イオン解離剤 硫酸 pH 7. 4
- 12 銅イオン解離剤 硫酸 pH 7. 7
- 13 銅イオン解離剤 硫酸 pH 8. 5
- 14 銅イオン解離剤 クエン酸 pH 7. 0
- 15 銅イオン解離剤 酒石酸 pH 7. 0
- 16 銅イオン解離剤 酢酸 pH 7. 0
- 17 Kp 透過定数
- 18 C₂ イオン濃度
- 19 K_o 真の透過定数
- 20 家蚕絹糸フィブロイン配合化粧水
- 21 天蚕絹糸フィブロイン配合化粧水 (塩化金ナトリウム無添加)
- 22 Absorbance 吸光度
- 23 Wavelength 波長

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

C 0 8 L 89/00

識別記号

L S E

庁内整理番号

F I

C 0 8 L 89/00

技術表示箇所

L S E